


**REACTIVE OLIGOMER**

Patent Number: JP7118263  
Publication date: 1995-05-09  
Inventor(s): OKUBO TAKESHI  
Applicant(s): HOYA CORP  
Requested Patent:  JP7118263  
Application Number: JP19930284386 19931019  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07D339/08; C08G75/04  
EC Classification:  
Equivalents: JP2766611B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a reactive oligomer derived from 2,5-dimercaptomethyl-1,4- dithian, providing a polymer having a high refractive index and Abbe's number and excellent heat resistance, useful as a raw material for lens, prism, optical fiber, etc.

**CONSTITUTION:** 2,5-Dimercaptomethyl-1,4-dithian of formula I is reacted with methyl sulfoxide as an oxidizing agent under stirring at 80 deg.C for two hours. Then the reaction mixture is cooled, mixed with the same amount of water as that of methyl sulfoxide and extracted with chloroform. The extracted solution is washed with water, dried with magnesium sulfate and chloroform is distilled away under reduced pressure to give the reactive oligomer of formula II ((n) is 2-20 integer). This oligomer provides a polymer having high refractive index and Abbe's number and excellent heat resistance, suitable for optical materials such as optical lens, prism, filter, optical fiber, optical disc substrate, etc.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118263

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 339/08				
C 0 8 G 75/04	NTW			
// G 0 2 B 1/04		772A-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-284386

(22) 出願日 平成5年(1993)10月19日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 大久保 毅

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

ヤ株式会社内

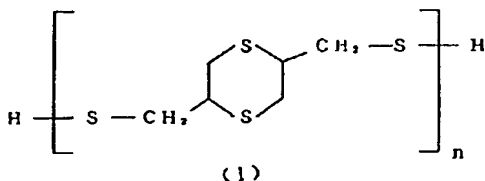
(74) 代理人 弁理士 塩澤 寿夫

(54) 【発明の名称】 反応性オリゴマー

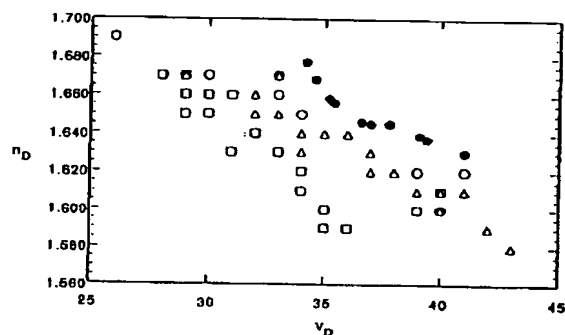
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 より高い屈折率を有し、かつアッペ数は少なくとも従来品と同程度に高く維持できる、光学材料等に有用な重合体の原料化合物の提供。

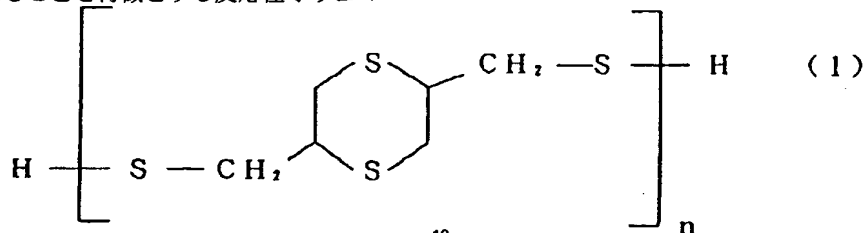
【構成】 式1 (式中、nは2から20までの整数である) で示される反応性オリゴマー及びこの反応性オリゴマーを2種以上含有する反応性組成物。



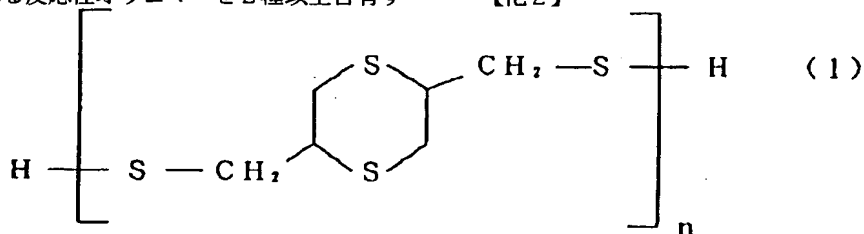
本発明の反応性オリゴマー又は反応性組成物を用いて得られる重合体は屈折率とアッペ数が高く、且つ耐熱性に優れている。



【請求項1】 式1（式中、nは2から20までの整数である）で示されることを特徴とする反応性オリゴマ



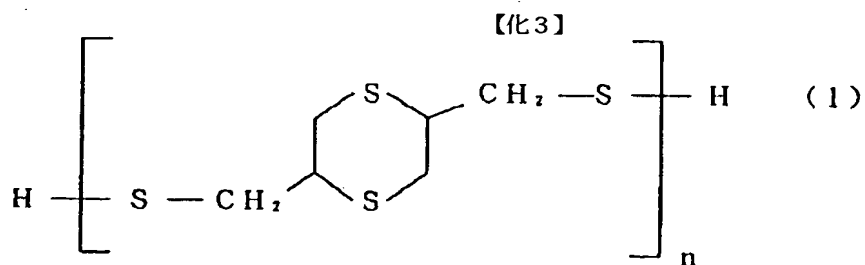
【請求項2】 式1（式中、nは2から20までの整数である）で示される反応性オリゴマーを2種以上含有す



【発明が解決しようとする課題】一般に、透明なガラスや重合体は、屈折率が高くなるとアッペ数が低く（換言

【課題を解決するための手段】本発明は、式1（式中、 $n$ は2から20までの整数である）で示されることを特徴とする反応性オリゴマーに関する。

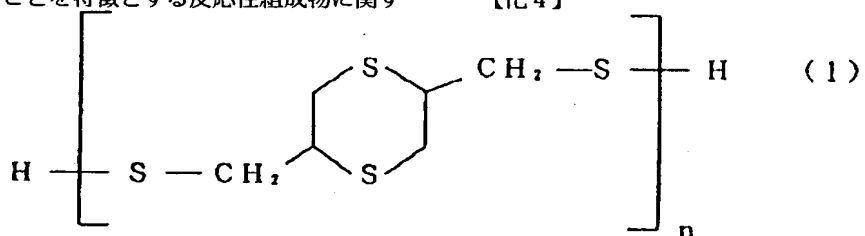
【0007】



【0008】さらに本発明は、式1（式中、nは2から20までの整数である）で示される反応性オリゴマーを2種以上含有することを特徴とする反応性組成物に関する。

【0009】

【化4】



【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の反応性オリゴマーにおいて、重合度nは20以下である。これは、重合度が増すと、オリゴマーが白濁する傾向があるからである。重合度nが20以下の反応性オリゴマーは、無色透明である。また、本発明の反応性組成物は、上記反応性オリゴマーを2種以上混合する混合物である。

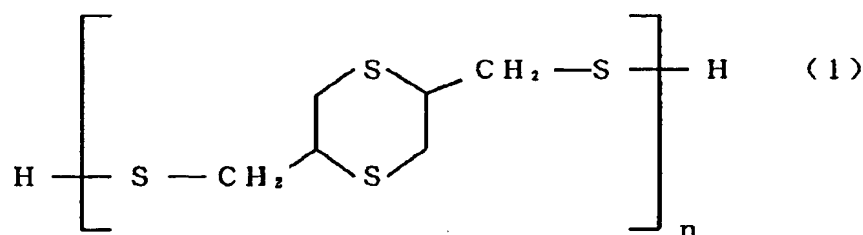
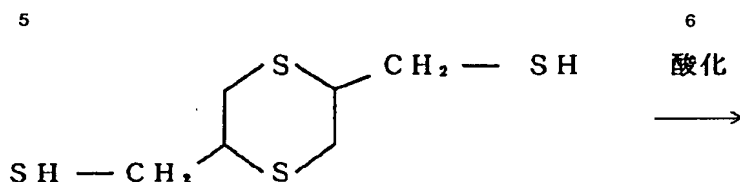
【0011】本発明の反応性オリゴマーは、本来、以下に説明するように、前記2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン（DMMD）を酸化することにより得られる酸化生成物である。ところが、通常、DMMDを酸化して得られる酸化生成物中には、重合度nの異なる種類の反応性オリゴマーが含まれる。そこで、本発明の反応性オリゴマーは、上記酸化生成物から各酸化生成物を分離することにより得られる。酸化生成物からの各酸化生成物の分離には、常法、例えば、クロマトグラフィーや分子蒸留等の方法を用いことができる。一方、本発

明の反応性組成物は、重合度nの異なる種類の反応性オリゴマーが含まれるものであり、前記酸化生成物自身であることができる。または、本発明の反応性組成物は、前記酸化生成物に、単一又は複数の反応性オリゴマーを適宜混合したものであることもできる。尚、本発明の反応性組成物は、DMMDを含有することもできる。

【0012】本発明の反応性オリゴマーの製造は、以下のスキームに示すように、DMMDを酸化することにより行うことができる。DMMDを酸化するとDMMDのメルカプト基のみが酸化されて、分子間にジスルフィド結合が生成し、順次縮合してオリゴマー化する。但し、この酸化は、ジスルフィド結合は生成するが、DMMD中の1, 4-ジチアン環の硫黄が酸化されてスルホンやスルフォキサイドが生成しない条件で行われる（下式参照）。

【0013】

【化5】



【0014】上記酸化に用いられる酸化剤としては、例えば、空気（酸素）、過酸化水素、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、メチルスルホキサイド、酸化マンガン（I V）塩化鉄（I I I）、ヘキサシアノ鉄（I I I）酸カリウム、一酸化窒素、塩化スルフリル、ピリジン-N-オキシド、N-ニトロソ-N-メチルトルエン-p-スルホンアミド、フラビン、ブチルアミンを触媒とした硫黄などが挙げられる。空気（酸素）を酸化剤とした場合は、反応溶液をアルカリ性にしたり、Cu（I I）、Fe（I I I）、コバルト錯体を触媒に用いると酸化反応速度が増す傾向があり好ましい。これらの酸化剤を用いることにより、ジスルフィド結合のみが生成する酸化反応を行うことができる。

【0015】DMMDを酸化すると、反応が進行するにつれて重合度が増し、酸化生成物は単一の重合度を有するオリゴマーではなく、重合度の異なるオリゴマーの混合物となる。酸化反応がある程度進行すると重合度の大きくなった重合体が析出して、得られた酸化生成物は白濁するようになる。この白濁した酸化生成物をイソシアネートと重付加反応させると、得られたポリウレタンもまた白濁してしまう。白濁したポリウレタンは光学材料として適さない。そこで、本発明では、光学材料として適した無色透明な反応性オリゴマーであるという観点から、重合度nの値が20を越えてはならない。反応性オリゴマーの重合度nを20以下に制御するための酸化反応条件は、用いた酸化剤に応じて、反応温度と時間を適宜調整すればよい。例えば、Fe（I I I）触媒下、空気（酸素）で酸化する場合は、反応温度を室温とし、反応時間を20時間以内とすることで、重合度nが20以下の反応性オリゴマーが得られる。また、メチルスルホキサイドで酸化する場合には、反応温度を80℃とし、反応時間を8時間以内とすることで無色透明な重合度nが20以下の反応性オリゴマーが得られる。

【0016】本発明の反応性オリゴマーは、重合度nが大きい程、屈折率は高くなり、アッペ数は低くなる。従って、反応性オリゴマーを用いて得られる光学材料に要求される屈折率及びアッペ数に応じて、適宜、重合度nの異なる反応性オリゴマーを用いることができる。また、同様に本発明の反応性組成物においても、この反応性組成物を用いて得られる光学材料に要求される屈折率及びアッペ数に応じて、適宜、組成物中の反応性オリゴマーの種類（重合度）及び含有率を選択することができる。また、前記のように、所望の屈折率及びアッペ数を有する反応性オリゴマーを得るためには、酸化剤、酸化反応温度及び時間を適宜調整すればよい。

【0017】前記本発明の反応性オリゴマー及び反応性組成物は、重合体（光学材料）のモノマーとして有用である。本発明の反応性オリゴマーの重合度nは、反応性オリゴマーの使用目的によって、nが20以下であればよく、例えば光学材料の原料として用いる場合はnが2～10、好ましくは2～5の範囲であることが適当である。以下に、本発明の反応性オリゴマー及び反応性組成物を用いて得られる重合体について説明する。本発明の反応性オリゴマーが両末端に有するメルカプト基は、イソ（チオ）シアネート基やビニル基と付加反応が可能である。従って、本発明の反応性オリゴマーを含むA成分と、一分子内に2つ以上のビニル基を有する化合物、一分子内に2つ以上のイソ（チオ）イソシアネート基を有する化合物及び一分子内に一つ以上のビニル基と一つ以上のイソ（チオ）シアネート基を有する化合物のうち、少なくとも1種を含むB成分とを重付加反応させることにより、種々の重付加体を得ることができる。

【0018】尚、A成分は、重付加体の物性を適宜改良するために、本発明の反応性オリゴマー以外に、1分子内にメルカプト基および／またはヒドロキシ基を有し、かつ1分子内のメルカプト基とヒドロキシ基の総数が2

以上の化合物を含んでいてもよい。これらの化合物として具体的に、トリメチロールプロパン、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)、2-メルカプトエタノール、2, 3-ジメルカプトプロパノール、1, 2-ジヒドロキシ-3-メルカプトプロパン、4-メルカプトフェノール、1, n-ベンゼンジチオール(n=2, 3, 4)、1, 3, 5-ベンゼントリチオール、1, n-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン(n=2, 3, 4)、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、トルエン-3, 4-ジチオール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどが挙げられる。

【0019】一方、B成分に使用されるビニル基含有化合物は、具体的にジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1分子内に少なくとも2つ以上の(メタ)アクリロキシ基を含むウレタン変性(メタ)アクリレート、エポキシ変性(メタ)アクリレート、ポリエステル変性(メタ)アクリレートなどが挙げられる。尚、上記(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタアクリレートの両者を意味し、(メタ)アクリロキシ基は、アクリロキシ基とメタアクリロキシ基の両者を意味する。

【0020】B成分に使用されるイソチオシアネート基含有化合物は、具体的にキシリレンジイソ(チオ)シアネート、3, 3'-ジクロロジフェニル-4, 4'-ジイソ(チオ)シアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソ(チオ)シアネート、イソフォロンジイソ(チオ)シアネート、2, 2', 5, 5'-テトラクロロジフェニル-4, 4'-ジイソ(チオ)シアネート、トリレンジイソ(チオ)シアネートなどが挙げられる。

【0021】B成分に使用されるビニル基およびイソ(チオ)シアネート基含有化合物としては、具体的に2-(メタ)アクリロキシエチルイソ(チオ)シアネート、(メタ)アクリロイルイソ(チオ)シアネートなどが挙げられる。

【0022】A成分とB成分は、(ビニル基+イソ(チオ)シアネート基)/(メルカプト基+ヒドロキシ基)の値が0.5~3.0の範囲内となるように均一に混合して、重合原料混合物とすることが適当である。但し、B成分中にビニル基が含まれている場合には、A成分の重合官能基は全てメルカプト基であることが好ましい。また、この重付加反応には触媒を用いることもできる。従って、上記重合原料混合物に、さらに上記触媒を適宜加えることができる。上記触媒としては、メルカプト基とビニル基の反応では、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物、塩基性化合物を挙げることができる。また、メル

カプト基やヒドロキシ基とイソチオシアネート基の反応では、有機スズ化合物、アミン化合物が触媒の例として挙げられる。さらに、得られる重合体の耐光性を改良するために、上記重合原料混合物に紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤などを適宜加えてもよい。

【0023】上記で得られた、A成分、B成分、添加剤および触媒を含む重合原料混合物を適当な形状の容器に注入し、加熱することにより重合体を得られる。容器から重合体を容易に取り出せるように、容器を離型処理したり、予め重合原料混合物中に離型剤を混合してもよい。重合温度は、-20~150℃の範囲とし、重合時間は0.5~72時間の範囲とすることが適当である。このようにして得られた重合体は、例えば、プラスチックレンズなどに特に好ましく用いられる。

#### 【0024】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに説明する。尚、実施例における各種物性の測定は、下記の方法により行った。

【可視光線透過率(T%)の測定】日立社製スペクトロメーターUV-330を用いて、厚さ1mmの両面が研磨された試料の透過率を450~900nmの範囲で測定した。

【屈折率( $n_D$ )とアッペ数( $v_D$ )の測定】アタゴ社製アッペ屈折率計3Tを用いて20℃にて測定した。サンプルとプリズムの密着液はジヨードメタンを使用した。

【耐熱性】リガク社製TMA装置で0.5mmφのピンで10gfの荷重をかけながら、10℃/minの昇温を行い、得られたチャートから熱変形開始温度を読み取ることによって評価した。

#### 【0025】実施例1

(反応性オリゴマーの合成1(メチルスルフォキサイドで酸化する場合)31.17g(0.147mol)のDMMDに45.86g(0.587mol)のメチルスルフォキサイドを加え、80℃にて2時間攪拌した。反応混合物を冷却後、メチルスルフォキサイドと同量の水を加え、クロロホルムで抽出した。抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、クロロホルムを減圧下で除き、本発明の反応性オリゴマーの混合物を得た(収率約90%)。

$n_D / v_D = 1.680 / 34.3$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.59-1.65 (m, 100H),  $\delta$  2.80-3.20 (m, 10.2H); IR (液膜法) 2901, 2543, 1406, 1311, 1259, 1228, 1210, 1181, 907, 694 cm<sup>-1</sup>; ラマン 500, 540, 630, 720, 790, 1400, 2550, 2900 cm<sup>-1</sup>

GPC分析で得られたチャートの面積の割合から、得られた反応性オリゴマーの混合物は、6.54%のDMMD、29.9%の2量体、26.4%の3量体、17.

7%の4量体、及び5以上の重合度を有するオリゴマー混合物を19.5%含んでいた。

#### 【0026】実施例2

(反応性オリゴマーの合成2 (Fe(III)触媒下、空気で酸化する場合) 97.54g (0.46mol) のDMMDに460mlのメタノールを加え、そこへ、124.11g (0.46mol) の塩化第二鉄・6水和物のメタノール(320ml)溶液をすばやく加え、室温にて攪拌した。4時間攪拌後、沈澱物をデカンテーションにより取り出し、クロロホルムに溶解させ、その溶液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。クロロホルムを減圧下で除き、本発明の反応性オリゴマーの混合物を得た(収率約90%)。

$n_D / v_D = 1.665 / 35.0$

GPC分析で得られたチャートの面積の割合から、得られた反応性オリゴマー混合物は、3.64%のDMMD、58.5%の2量体、26.5%の3量体、8.52%の4量体、及び5以上の重合度を有するオリゴマー混合物を2.84%含んでいた。

#### 【0027】比較例1

特開平3-236386号公報記載のDMMDの屈折率は、1.646で、アッペ数は、35.2であった。

#### 【0028】応用例1(重合体の合成)

実施例1で得られた反応性オリゴマーの混合物(NMRから求めた平均分子量374.35) 3.74g ( $10^{-2}$  mol)、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン1.94g ( $10^{-2}$  mol) およびジブチルチンジクロライド3.0mg ( $10^{-5}$  mol) を均一に混合した。次いで、この混合物を真空脱気した後、ガラス製の容器に注入し、50℃で10時間、60℃で5時間、120℃時間加熱することにより重合体を得た。得られた重合体は、硬質であり、可視光線透過率(450-900nm)が87-92%、屈折率( $n_D$ )が1.645、アッペ数( $v_D$ )が37.0、耐熱性が114℃であった。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$  中)  $\delta$  0.4-1.8 (m, 1.00H),  $\delta$  2.75-3.40 (m, 2.

33H) ;

IR (KBr) 3307, 2914, 1653, 1500, 1404, 1191  $\text{cm}^{-1}$  ;

重量平均分子量(ポリスチレン換算) 15400

#### 【0029】応用例2~10

表1に示した原料を用いて応用例1と同様の操作を行い、重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表1に示す。表1から、応用例2~10の重合体は、可視光線透過率の高さから無色透明であり、屈折率( $n_D$ )が1.630~1.677、アッペ数( $v_D$ )が34.2~41.0、耐熱性が109~129℃であった。

#### 【0030】応用比較例1

ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート) 4.88g ( $10^{-2}$  mol)、 $m$ -キシリレンジイソシアネート 3.76g ( $2 \times 10^{-2}$ ) およびジブチルチンジクロライド 6.1mg ( $2 \times 10^{-5}$ ) の混合物を均一に攪拌した。得られた混合物を真空脱気した後、ガラス容器に注入し、50℃で10時間、60℃で5時間、120℃で3時間加熱して重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本応用比較例で得られた重合体は、無色透明であったが、屈折率( $n_D$ )が1.59、耐熱性が86℃であり、これらの性質は上記応用例で得られたどの重合体よりも劣っていた。

#### 【0031】応用比較例2、3

表1に示した原料組成物を用いて応用比較例1と同様の操作を行い、重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表1に示す。表1から、応用比較例2の重合体は、屈折率( $n_D$ )が1.670と比較的高いが、黄色であり、アッペ数( $v_D$ )が28、耐熱性が94℃であり、後者3つの性質は前記応用例で得られたどの重合体よりも劣っていた。また、応用比較例3で得られた重合体は無色透明であり、アッペ数( $v_D$ )が52、耐熱性は101℃と比較的高いが、屈折率( $n_D$ )が1.530と前記応用例で得られたどの重合体よりも低かった。

#### 【0032】

#### 【表1】

応用例 NO.	A 成分 (mol)	B 成分 (mol)	重合触媒	%T	n d / $\nu$ d	耐熱性 (°C)
1	RO-1 ( $10^{-2}$ )	HXDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	86-93	1.645/37.0	114
2	RO-1 ( $10^{-2}$ )	XDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	85-91	1.677/34.2	121
3	RO-1 ( $10^{-2}$ )	DIH ( $10^{-2}$ )	DBTDL ( $10^{-5}$ )	86-91	1.645/37.8	109
4	RO-2 ( $10^{-2}$ )	HXDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	87-94	1.637/39.4	119
5	RO-2 ( $10^{-2}$ )	XDI ( $10^{-2}$ )	DBTDL ( $10^{-5}$ )	84-90	1.668/34.6	126
6	RO-2 ( $10^{-2}$ )	DIH ( $10^{-2}$ )	DBTDL ( $10^{-5}$ )	88-92	1.639/39.1	113
7	RO-1/4-MP ( $8 \times 10^{-3}$ / $2 \times 10^{-3}$ )	XDI ( $10^{-2}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	82-88	1.658/35.2	129
8	RO-1/PETMA ( $6 \times 10^{-3}$ / $2 \times 10^{-3}$ )	IPDI/TDI ( $5 \times 10^{-3}$ / $5 \times 10^{-3}$ )	DBTDC ( $10^{-5}$ )	86-91	1.656/35.4	126
9	RO-2/EDT ( $7 \times 10^{-3}$ / $3 \times 10^{-3}$ )	EDMA ( $10^{-2}$ )	ADV N ( $10^{-4}$ )	82-89	1.630/41.0	108
10	RO-2 ( $10^{-2}$ )	MEI ( $10^{-2}$ )	ADV N/DBTDL ( $10^{-4}$ )	86-93	1.648/36.6	116
応用比 較例No.						
1	PTEMP ( $10^{-1}$ )	XDI ( $2 \times 10^{-1}$ )	DBTDC ( $10^{-4}$ )	88-92	1.590/36.0	86
2	1,3,5-TMB ( $2 \times 10^{-1}$ )	XDI ( $3 \times 10^{-1}$ )	DBTDL ( $1.5 \times 10^{-4}$ )	76-87	1.67/28	94
3	PETMP ( $10^{-1}$ )	DAPE ( $2 \times 10^{-1}$ )	ADV N ( $2 \times 10^{-3}$ )	87-91	1.530/52.0	101

## 【0033】〔表1の略号表〕

RO-1：実施例1で得られた反応性オリゴマー混合物  
 RO-2：実施例2で得られた反応性オリゴマー混合物  
 HXDI：1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン

XDI：m-キシリレンジイソシアネート

DIH：1, 6-ジイソシアナートヘキサン

4-MP：4-メルカプトフェノール

PETMA：ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトアセテート）

IPDI：イソフォロンジイソシアネート

TDI：トルエンジイソシアネート

EDT：エタンジチオール

EDMA：エチレングリコールジメタクリレート

MEI：2-メタクリロキシエチルイソシアネート

DBTDC：ジブチルチンジクロライド

DBTDL：ジブチルチンジラウレート

ADV N：アゾビスジメチルバレロニトリル

【0034】図1に、前記応用例で得られた重合体の屈折率とアッペ数との関係を黒丸（●）で示す。比較のため、特開昭63-46213号公報記載のレンズ用重合体の屈折率とアッペ数の関係を四角（□）で示し、特開平2-270859号公報記載のレンズ用重合体の屈折率とアッペ数の関係を白丸（○）で示し、特開平3-236386号公報記載のレンズ用重合体の屈折率とアッペ数の関係を三角（△）で示す。図1から明らかなように、本発明の反応性オリゴマーを用いた重合体（光学材料）は、従来の重合体に比べ高屈折率、低分散（高アッペ数）を示すことが分かる。

## 【0035】

【発明の効果】本発明の反応性オリゴマーは、屈折率が従来のチオール化合物に比べて高く、かつアッペ数は同



等である。従って、本発明の反応性オリゴマーを原料として用いられる重合体（光学材料）は、屈折率及びアッペ数が高く、耐熱性に優れている。そのため、カメラ用レンズ、眼鏡レンズ、コンタクトレンズ、眼内レンズ等

の光学レンズ、プリズム、フィルター、光ファイバー、光ディスク基盤等の光学製品に好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 各種重合体の屈折率とアッペ数の関係を示す。

【図1】

